

# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 1 666 616 A1** 

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

07.06.2006 Patentblatt 2006/23

(51) Int Cl.:

C22C 1/05 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 05018858.0

(22) Anmeldetag: 31.08.2005

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU

(30) Priorität: 04.11.2004 DE 102004053221

(71) Anmelder: Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG Chemische Fabriken

56112 Lahnstein (DE)

(72) Erfinder:

- Quirmbach, Peter, Dr. 56235 Hundsdorf (DE)
- Hölzgen, Michael, Dipl.-Ing. 56424 Ebernhahn (DE)
- Vuin, Alfred, Dipl.-Ing. 65183 Wiesbaden (DE)
- (74) Vertreter: Berkenbrink, Kai-Oliver et al Turmstrasse 22 40878 Ratingen (DE)

#### (54) Flüssigkeit und deren Verwendung zur Aufbereitung von Hartmetallen

(57) Die Erfindung betrifft eine Flüssigkeit sowie deren Verwendung zur Aufbereitung von Hartmetallen. Die Flüssigkeit enthält Wasser und einen Inhibitor in Form wenigstens eines oder folgenden Stoffe: Polyvinyllac-

tam, Wachsemulsion, Carbonsäuren, Amine oder deren Derivate.

EP 1 666 616 A1

#### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Zusammensetzung einer Flüssigkeit sowie deren Verwendung zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis.

1

**[0002]** Zur Herstellung hoch beanspruchter Produkte, beispielsweise hoch beanspruchter Werkzeuge wie etwa Schneidwerkzeuge, werden regelmäßig Sinterwerkstoffe auf der Basis von Hartmetallen eingesetzt.

[0003] Als Hartmetalle werden vor allem die Carbide des Titan, des Tantals und des Niobs (TiC, TaC, NbC), insbesondere jedoch auch Monowolframcarbid (WC) verwendet

[0004] Zur Herstellung von Werkstoffen auf Hartmetallbasis, beispielsweise auf Basis WC, werden Hartmetall- bzw. WC-Pulver mit weiteren Metallpulvern, insbesondere Cobalt-Pulver zu einer Pulvermischung aufbereitet, die aufbereitete Pulvermischung durch Pressen zu Formteilen gepresst und anschließend durch Sintern der Formteile unterhalb der Schmelztemperatur des Hartmetalls zu dem gewünschten Produkt gesintert.

**[0005]** Soweit im folgenden auf die Aufbereitung von WC/Co-Pulvermischungen eingegangen wird, gelten die Ausführungen entsprechend für sonstige Pulvermischungen auf Hartmetallbasis.

**[0006]** Die Zumischung von Cobalt-Pulver zum WC-Pulver ist notwendig, um die Sintereigenschaften des Formteiles zu verbessern. Die Sinterung eines Formteiles aus reinem WC-Pulver ist nicht möglich.

**[0007]** Bei der Aufbereitung steht die innige Mischung des WC-Pulvers mit dem Co-Pulver im Vordergrund. Bei der Mischung des WC-Pulvers und des Cobalt-Pulvers kommt es, insbesondere aufgrund der unterschiedlichen Dichten beider Pulver, zu Entmischungen. Zur Herstellung eines möglichst homogenen und harten Werkstoffes aus dem Hartmetall muss jedoch eine möglichst homogene Pulvermischung vorliegen.

[0008] Die WC/Co-Pulvermischung wird daher unter Zuhilfenahme von Flüssigkeiten gemischt. Dieser Mischvorgang in einer Flüssigkeit erfolgt heutzutage üblicherweise in so genannten Attritoren, einer Art von Kugelmühle, die mit der zu vermischenden WC/Co-Pulvermischung, Mahlkugeln, Flüssigkeit und Paraffin gefüllt sind. Die Vermischung der Pulver in den Attritoren stellt sich als eine Kombination aus einem Misch- und einem Mahlvorgang dar, so dass die Flüssigkeit, unter deren Zuhilfenahme die Pulvermischung im Attritor gemischt wird, auch als Mahlflüssigkeit bezeichnet wird.

[0009] Bei der Mischung beziehungsweise Mahlung im Attritor werden die WC-Pulverteilchen zerkleinert sowie gleichzeitig mit den Cobalt-Pulverteilchen vermischt. [0010] Als Flüssigkeiten, beziehungsweise Mahlflüssigkeiten, werden üblicherweise organische Flüssigkeiten, insbesondere auch Alkohole, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Ethylalkohol oder Aceton verwendet.

**[0011]** Das in der organischen Flüssigkeit gelöste Paraffin legt sich beim Misch/Mahlvorgang im Attritor um die WC- und Co-Partikel und wirkt beim späteren Pressvor-

gang dadurch u.a. als Presshilfsmittel.

**[0012]** Die Verwendung einer wässrigen Flüssigkeit als Mahlflüssigkeit kam bisher üblicherweise nicht in Frage, da die WC-Pulverteilchen in einer wässrigen Flüssigkeit beziehungsweise Mahlflüssigkeit teilweise hydrolysiert worden wären und die Eigenschaften eines hieraus hergestellten Produktes hierdurch nachteilig beeinflusst worden wären.

**[0013]** Weiterhin kam die Verwendung einer wässrigen Mahlflüssigkeit nicht in Frage, da das Paraffin, das in der Mahlflüssigkeit regelmäßig vorhanden war, nur in organischen Flüssigkeiten, nicht jedoch in Wasser löslich gewesen wäre.

[0014] Die Verwendung von organischen, insbesondere auch alkoholischen Mahlflüssigkeiten ist jedoch mit zahlreichen Nachteilen verbunden. So müssen die Attritoren sowie auch die den Attritoren verfahrenstechnisch nachgeschalteten Trocknungsanlagen, insbesondere beispielsweise die Sprühtrocknungsanlagen, aufwendig gekapselt werden, um ein Entweichen der brennbaren und explosiven organischen Flüssigkeiten aus den Aggregaten zu verhindern.

**[0015]** Weiterhin nachteilig sind die hohen Materialkosten der organischen Mahlflüssigkeiten sowie die hohen Kosten für deren Entsorgung beziehungsweise Deponierung.

**[0016]** Ferner ist bei der bisher angewandten Aufbereitungstechnik für die Aufbereitung von Hartmetallen nachteilig, dass der Misch- beziehungsweise Mahlprozess im Attritor äußerst lange dauert, üblicherweise zwischen 6 und 36 Stunden.

[0017] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Weg aufzuzeigen, wie statt des bisher in den Attritoren zur Vermischung und Mahlung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis eingesetzten organischen Lösemittels als Misch-/Mahlflüssigkeit Wasser verwendet werden kann.

 [0018] Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch die zur Verfügungstellung einer Flüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis, enthaltend

- Wasser,

45

50

55

 Inhibitor in Form wenigstens eines der folgenden Stoffe:

Polyvinyllactam, Wachsemulsion und

- gegebenenfalls weitere Stoffe.
- Eine weitere Lösung liegt in der Zurverfügungstellung einer Flüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis, enthaltend
- Wasser,
- Inhibitor in Form wenigstens eines der folgenden Stoffe:

Carbonsäuren, Amine oder deren Derivate und

20

35

40

45

50

- gegebenenfalls weitere Stoffe.

**[0019]** Der Erfindung liegt dabei die Erkenntnis zugrunde, dass die bisher in Attritoren verwendete Mahlflüssigkeit in Form einer organischen Flüssigkeit dann durch Wasser ersetzt werden kann, wenn dem Wasser ein geeigneter Inhibitor zugesetzt ist, der die Hartmetallpulverteilchen ummantelt und deren Hydrolyse hierdurch verhindert.

**[0020]** Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass Polyvinyllactam oder eine Wachsemulsion beziehungsweise Carbonsäure, Amine oder deren Derivate geeignete Inhibitoren sind

[0021] Die vorgenannten Stoffe ummanteln sowohl die Hartmetall-Pulverteilchen als auch die sonstigen Pulverteilchen der Pulvermischung, insbesondere also beispielsweise die Co-Pulverteilchen beziehungsweise regulieren die Sauerstoffanlagerung an die Teilchen derart, dass diese im Wasser nicht oder kaum hydrolysieren beziehungsweise eine sonstige Reaktion mit dem Wasser eingehen.

[0022] Das verwendete Polyvinyllactam kann zum Beispiel ein Polyvinylcaprolactam sein. Alternativ oder kumulativ kann das verwendete Polyvinyllactam ein Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder eines oder mehrere seiner Co- oder Terpolymere sein, wie zum Beispiel Gruppen bestehend aus Vinylacetat, Acrylat, Methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylimidazol, Vinylcaprolactam, 3-Methyl-1-Vinylimidazoniummethylsulfat oder andere Co- oder Terpolymere des Polyvinylpyrrolidon. Der Co-Polymeranteil, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyvinylpyrrolidon und einem oder mehrere seiner Cound/oder Terpolymere, kann sich in einem Bereich von 5 bis 95 Gew.-% bewegen. Die Polymere können beispielsweise ein Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000.000 Dalton, vorzugsweise von 5.000 bis 500.000 Dalton besitzen.

**[0023]** Die Wachsemulsion kann beispielsweise eine Wachsemulsion auf Basis von Paraffin, oxidiertem Paraffin, Polyethylen, Polypropylen, Amidwachs wie z.B. Ethylen-bis-stearylamid, Stearylamid, Stearat oder Mischungen daraus sein.

[0024] Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass Wachs als Inhibitor in einer gattungsgemäßen Flüssigkeit beziehungsweise Mahlflüssigkeit nur dann eingesetzt werden kann, wenn dieses als Emulsion in der Flüssigkeit vorliegt. Die Zugabe von Wachs in nicht-emulgierter Form würde zu keiner Verteilung des Wachses im Wasser führen. Entsprechend scheiterten frühere Versuche, Wasser als Flüssigkeit zur Aufbereitung von Hartmetallen zu verwenden, da sich das nicht-emulgierte Paraffin im Wasser nicht löste beziehungsweise verteilte.

[0025] Die Verwendung von Wasser als Flüssigkeit zur Aufbereitung von Hartmetallen beziehungsweise als Mahl- und Mischflüssigkeit bei der Aufbereitung von Hartmetallen führt dazu, dass eine aufwendige Kapselung der Aufbereitungsaggregate nicht weiter notwendig ist. Ferner ist das Wasser wesentlich günstiger in der An-

schaffung als eine organische Flüssigkeit und seine Entsorgung ist weniger aufwendig.

[0026] Gleichzeitig wurde festgestellt, dass der Mischbeziehungsweise Mahlprozess im Attritor deutlich auf nur mehr etwa 1 bis 3 Stunden Mischbeziehungsweise Mahlzeit verkürzt werden kann. Schließlich wurde bei Verwendung der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit ein verbessertes Mischbeziehungsweise Mahlergebnis beobachtet.

0 [0027] Kumulativ oder alternativ zu den vorgenannten Inhibitoren (Polyvinyllactam, Wachsemulsion) kann die anmeldungsgemäße Flüssigkeit als Inhibitor insbesondere auch Carbonsäuren und/oder Amine oder deren jeweilige Derivate enthalten. Insbesondere Carbonsäure-Derivate erweisen sich in dem mit Amin neutralisierten Zustand als besonders wirksame Inhibitoren.

[0028] Als Carbonsäuren können bevorzugt Dicarbonsäuren und/oder Triazinderivate eingesetzt werden. Dicarbonsäuren können beispielsweise insbesondere 1,8-Oktandicarbonsäure, 1,9-Nonandicarbonsäure, 1,10-Decandicarbonsäure (Sebacinsäure), 1,11-Undecandicarbonsäure, 1,12-Dodecancarbonsäure und so weiter bis einschließlich 1,16-Hexadecandicarbonsäure sein. Bezüglich der Triazinderivate können beispielsweise insbesondere 1,3,5-Triazinderivate, vor allem 1,3,5-Triazin-2,4,6-Triamintricarbonsäure vorgesehen sein.

[0029] Als Amine können bevorzugt Ethanolamine und/oder Imidazoline eingesetzt werden. Ethanolamine können beispielsweise insbesondere Triethanolamin, Diethanolamin, Monoethanolamin und/oder Trishydroxymethylaminomethan sein. Bezüglich der Imidazoline können neben Polymere mitenthaltenden Imidazol-Einheiten auch nicht polymere Imidazol-Derivate, wie zum Beispiel 2-(2-Hepatadec-8-enyl-2-imidazolin-1-yl)ethanol vorgesehen sein. Es können auch diesen letzteren ähnliche Imidazolverbindungen vorgesehen sein, zum Beispiel Imidazolin-Derivate, wie zum Beispiel Hydroxyethyl-, Aminoethyl- und/oder Amidoethyl-Imdidazolderivate. Als Alkylreste können Reste von Öl- und Tallöl-Fettsäuren bis zur Octansäure vorhanden sein.

**[0030]** Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass die vorgenannten Inhibitoren besonders effektiv sind, wenn diese in Kombination von Aminen und Carbonsäuren, jeweils insbesondere solchen der vorgenannten Art, vorliegen.

[0031] Als weitere in der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit enthaltenden Stoffe kann beispielsweise Stabilisator (zum Beispiel eine Cellulose) und/oder Dispergiermittel (zum Beispiel auf Acryl-Basis) in der Flüssigkeit enthalten sein.

[0032] Die anmeldungsgemäße Flüssigkeit kann zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf der Basis von Hartmetallen verwendet werden, beispielsweise zur Aufbereitung von Carbiden des Titans, des Tantals und des Niobs. Insbesondere kann die anmeldungsgemäße Flüssigkeit zur Aufbereitung von Hartmetallen auf Monowolframcarbid-Basis und hier insbesondere zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Basis von Pulvern aus Mo-

15

20

25

35

40

nowolframcarbid und Cobalt verwendet werden.

**[0033]** Nach der Aufbereitung beziehungsweise der Mischung des Hartmetalls beziehungsweise der Hartmetall-Pulvermischung im Attritor kann die feuchte Pulvermischung dem Attritor entnommen und einem Trocknungsaggregat, beispielsweise einer Sprühtrocknungsanlage, zugeführt werden.

**[0034]** In der Trocknungsanlage, beispielsweise einer Sprühtrocknungsanlage, wird die feuchte Mischung zu einem Granulat verdüst.

**[0035]** Das Granulat wird einem Formgebungsaggregat, üblicherweise einer Presse zugeführt und dort zum Formteil gepresst.

[0036] Es wurde festgestellt, dass die Wachsemulsion, neben ihrer Eigenschaft als Inhibitor, gleichzeitig als hervorragendes Presshilfsmittel agiert, wodurch die Homogenität und Gründichte beziehungsweise -festigkeit des gepressten Formteils bei gleichem Pressdruck (im Vergleich zum Pressdruck beziehungsweise den Eigenschaften eines Formteils, das nach dem Stand der Technik aufbereitet wurde) erhöht ist beziehungsweise nur ein geringerer Pressdruck erforderlich ist, um beim Formteil die gleichen Eigenschaften zu erhalten, die es ohne die Verwendung einer Wachsemulsion in der Mahlflüssigkeit erhalten würde.

**[0037]** Das Formteil wird schließlich einer Wärmebehandlung unterzogen und dabei zum Hartmetall-Produkt gesintert.

[0038] Die anmeldungsgemäße Flüssigkeit kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein (die nachfolgenden Angaben in Gewichts-%, soweit nicht anders angegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit):

- Wasser: 25-99 Gew.-%, also beispielsweise auch 68-98 Gew.-% oder 85-95 Gew.-%;
- Inhibitor: 1-75 Gew.-%, also beispielsweise auch 2-32 Gew.-% oder 5-15 Gew.-%;
- Weitere Stoffe: 0-50 Gew.-%.

**[0039]** Inhibitor in Form von Polyvinyllactam kann beispielsweise in Anteilen von 0,5-50 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 1-10 Gew.-% oder 1-5 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

**[0040]** Inhibitor in Form einer Wachsemulsion kann beispielsweise in Anteilen von 0,5-66 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 1-25 Gew.-% oder von 2-15 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

[0041] Carbonsäure kann beispielsweise in Anteilen von 0,1 bis 5 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,5 bis 4 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.
[0042] Amine können beispielsweise in Anteilen von 0,1 bis 7 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

**[0043]** Dispergiermittel kann beispielsweise in Anteilen von 0,01-33 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,1-5 Gew.-% oder von 0,5-3 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

**[0044]** Stabilisator kann beispielsweise in Anteilen von 0,01-33 Gew.-%, also beispielsweise auch in Anteilen von 0,05-6 Gew.-% oder von 0,1-3 Gew.-% in der Flüssigkeit vorliegen.

[0045] Die anmeldungsgemäße Flüssigkeit kann beispielsweise mit der 3- bis 5-fachen Menge an WC/Co-Pulverteilchen zur feuchten Mischung gemischt werden.
[0046] Nachfolgend werden drei Beispiele von Zusammensetzungen für eine anmeldungsgemäße Flüssigkeit angegeben:

#### Beispiel 1:

- Wasser: 88.9 Gew.-%:
- Inhibitor in Form von Polyvinylpyrrolidon, 2000 kDalton: 2,2 Gew.-%;
- Inhibitor in Form einer 50%-igen Paraffinemulsion: 8,9 Gew.-%.

#### Beispiel 2:

- Wasser: 88,5 Gew.-%;
- Inhibitor in Form von Polyvinylcaprolactam, 100 kDalton: 2,2 Gew.-%;
- Inhibitor in Form einer 50%-igen Ethylen-bisstearoylamid-Emulsion: 8,8 Gew.-%;
- Stabilisator in Form von Methylcellulose: 0,4 Gew.-%.

### 30 Beispiel 3:

- Wasser: 87,7 Gew.-%;
- Inhibitor in Form von Vinylpyrrolidon/vinylimidazol-Copolymer 70kDalton: 2,2 Gew.-%;
- Inhibitor in Form einer 50%-igen Polyethylenemulsion: 8,8 Gew.-%;
- Dispergiermittel in Form von Polyammoniumacrylat: 0,9 Gew.-%;
- Stabilisator in Form von Methylhydroxypropyl-cellulose: 0,4 Gew.-%.

#### Beispiel 4:

- Wasser: 88,2 Gew.-%;
- Inhibitor in Form einer 50%-igen Polyethylenemulsion: 7,6 Gew.-%;
- Carbonsäure in Form von 1,10-Decandicarbonsäure: 2,1 Gew.-%;
- Amin in Form von Triethanolamin: 2,1 Gew.-%.

[0047] In der feuchten Pulvermischung aus der anmeldungsgemäßen Flüssigkeit und der WC/Co-Pulvermischung können neben 100 Gew.-% WC- und Co-Partikeln beispielsweisezusätzlich die folgenden Teile an den Komponenten der Flüssigkeit vorliegen:

 10-200 Gew.-%, also beispielsweise auch 15-70 oder 15-40 Gew.-% Wasser, bevorzugt deionisiertes

4

5

15

20

25

35

40

45

50

Wasser und

- 0,01-30 Gew.-%, also beispielsweise auch 0,1-20 oder 1-7 Gew.-% Inhibitor in Form von Polyvinyllactam und/oder Wachsemulsion;
- 0-10 Gew.-% weitere Stoffe.

[0048] Inhibitor in Form von Polyvinyllactam kann neben den 100 Gew.-% WC- und Co-Partikeln beispielsweise zusätzlich mit 0,01-10 Gew.-%, also beispielsweise auch mit 0,1-2 Gew.-% in der feuchten Mischung enthalten sein. Inhibitor in Form von Wachsemulsion kann neben den 100 Gew.-% WC- und Co-Partikeln beispielsweise zusätzlich mit 0,1-20 Gew.-%, also beispielsweise auch mit 1-5 Gew.-% in der feuchten Mischung enthalten sein

**[0049]** Neben den 100 Gew.-% WC- und Co-Partikeln und den vorgenannten Komponenten können in der feuchten Mischung beispielsweise 0,01-5 Gew.-%, also beispielsweise auch 0,1-0,8 Gew.-% Dispergiermittel und/oder beispielsweise 0,01-5 Gew.-%, also beispielsweise auch 0,05-0,5 Gew.-% Stabilisator vorliegen.

Patentansprüche

- Flüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis, enthaltend
  - a) Wasser;
  - b) Inhibitor in Form wenigstens eines der folgenden Stoffe:

Polyvinyllactam, Wachsemulsion;

- c) gegebenenfalls weitere Stoffe.
- 2. Flüssigkeit zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis, enthaltend
  - a) Wasser.
  - b) Inhibitor in Form wenigstens eines der folgenden Stoffe:

Carbonsäuren, Amine oder deren Derivate;

- c) gegebenenfalls weitere Stoffe.
- **3.** Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der das Polyvinyllactam ein Polyvinylcaprolactam ist.
- **4.** Flüssigkeit nach Anspruch 1, bei der das Polyvinyllactam ein Polyvinylpyrrolidon oder eines seiner Cooder Terpolymere ist.
- Flüssigkeit nach Anspruch 1 mit einer Wachsemulsion auf Basis von Paraffin, oxidertem Paraffin, Polyethylen, Polypropylen oder Ethylen-bis-stearylamid, Stearylamid, Stearat oder Mischungen dar-

aus.

- Flüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2, bei der wenigstens einer der weiteren Stoffe ein Dispergiermittel und/oder ein Stabilisator ist.
- 7. Flüssigkeit nach Anspruch 6, bei der das Dispergiermittel eine Polyacrylsäure ist.
- Verwendung einer Flüssigkeit, nach Anspruch 1 oder 2 zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Hartmetallbasis.
  - Verwendung der Flüssigkeit nach Anspruch 8 zur Aufbereitung von Pulvermischungen auf Basis von Monowolframcarbid.
  - Verwendung der Flüssigkeit nach Anspruch 8 als Mahlflüssigkeit bei der Aufbereitung von Hartmetallen



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 05 01 8858

	EINSCHLÄGIGE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgebliche	nents mit Angabe, soweit erforderlich, n Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
Х	US 5 922 978 A (CAR 13. Juli 1999 (1999 * Spalten 3-4; Ansp	0-07-13)	1,2,5-10	C22C1/05 B22F1/00	
Х	US 5 590 387 A (SCH 31. Dezember 1996 ( * Ansprüche *		2		
Х	US 2003/075012 A1 ( 24. April 2003 (200 * Ansprüche *	KNUNZ GERHARD ET AL) 3-04-24)	1		
X	EP 1 375 035 A (CAT INDUSTRIES CO., LTC 2. Januar 2004 (200 * Absätze [0076],	)) 04-01-02)	1,3,4		
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)	
				C22C B22F	
Der vo		rde für alle Patentansprüche erstellt			
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
München		5. Januar 2006	OO6 Alvazzi Delfrate, M		
X : von Y : von ande A : tech	TEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung	E: älteres Patent tet nach dem Ann mit einer D: in der Anmeld orie L: aus anderen G	dokument, das jedoc leldedatum veröffent ung angeführtes Dok iründen angeführtes	tlicht worden ist kument Dokument	

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 05 01 8858

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-01-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichun	
US 5922978	A	13-07-1999	CA CN DE EP JP WO	2314941 1287514 1085957 1085957 2002518589 9965840	A T1 A2 T	23-12-19 14-03-20 25-10-20 28-03-20 25-06-20 23-12-19
US 5590387	A	31-12-1996	CA CN DE EP JP RU TW	2134180 1105918 4336694 0650945 7232965 2139839 406062	A A1 A2 A C1	28-04-19 02-08-19 04-05-19 03-05-19 05-09-19 20-10-19 21-09-20
US 2003075012	A1	24-04-2003	AT WO BG CA CN DE EP ES JP MX PL TW	0204680 2409394 1460126 50203144 1373585 2240693 2004518824 PA02011766	A2 A A1 A D1 A2 T3 T A	25-01-20 10-10-20 31-07-20 10-06-20 19-11-20 03-12-20 23-06-20 02-01-20 16-10-20 24-06-20 10-04-20 23-08-20 11-12-20
EP 1375035	Α	02-01-2004	CN WO JP US	1498145 02081131 2002294301 2004112175	A1 A	19-05-20 17-10-20 09-10-20 17-06-20

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82